

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58048844 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 03 . 83**

(51) Int. Cl

**G01N 27/28**

**G01N 27/46**

(21) Application number: **56146730**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **17 . 09 . 81**

(72) Inventor: **SESHIMOTO OSAMU**

(54) **ION ACTIVITY MEASURING DEVICE**

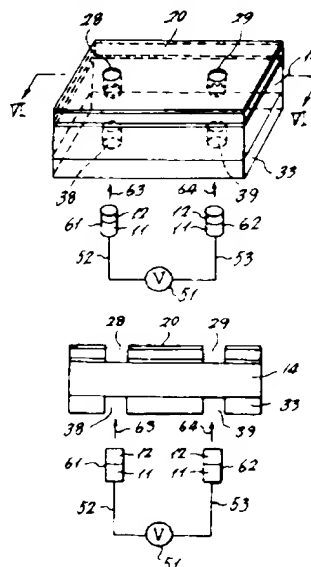
contact is measured.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

PURPOSE: To use repeatedly electrodes, by providing opening parts to insert terminal shaped solid reference electrodes into a supporting plate on which an ion selection layer is disposed.

CONSTITUTION: An ion selection layer 14 is provided on a supporting plate 33 having opening parts 38, 39 for inserting two terminals and a bridge 20 formed of a porous member etc. having two liquid holding parts 28, 29 to hold the dripped sample liquid and standard liquid to be tested is provided on this layer 14. Terminals 61, 62 which are brought into contact with the layer 14 at the time of measuring ion density or ion activity, consist of a metallic layer 11 such as Ag and a water insoluble metallic salt layer 12 such as AgCl. In order to measure the ion density or ion activity, an electrometer 51 is connected to the terminals 61, 62 and these terminals are inserted into opening parts 38, 39 of a supporting plate 33 and are brought into contact with the layer 14 and then a sample liquid to be tested and a standard liquid are dripped in the liquid holding parts 28, 29 and both liquid are penetrated into the bridge 20, and the potential difference at the time of



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48844

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/28  
27/46

識別記号

庁内整理番号  
7363—2G  
7363—2G

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ イオン活量測定器具

朝霞市泉水三丁目11番46号富士  
写真フィルム株式会社内

⑰ 特 願 昭56—146730  
⑱ 出 願 昭56(1981)9月17日  
⑲ 発 明 者 瀬志本修

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

- (1) 端子を挿入するための開口部を有する支持板、この支持板の上に敷けられたイオン選択膜、および前記支持板の開口部の上方においてこのイオン選択膜に液を接触させる手段からなるイオン活量測定器具。
- (2) 前記液を接触させる手段が前記イオン選択膜の上に敷けられた液ため部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記液を接触させる手段が前記イオン選択膜とは別体で前記イオン選択膜の表面に對向して配置せしめられる支持体上に敷けられた液ため部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度またはイオン活量（イオン活動度）測定用のイオン活量測定器具に関するものであり、さらに詳細には、被検試料液として、水、生物体液（例えば全血、血漿、血清、尿など）、水溶液（例えば酒、ワインやビール、雨水、河川水、上水、工場排水など）のイオン濃度またはイオン活量をポテンシオメトリックに測定するのに有用なイオン濃度またはイオン活量測定用のイオン活量測定器具に関するものである。

本発明のイオン濃度またはイオン活量測定用のイオン活量測定器具における電極とは一般に半電池或は単電と称せられているものと同一の構成のものである。

一般に生物体液中或は水溶液中の  $K^{+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $HCO_3^{-}$  等の無機イオン濃度またはイオン活量を選択的に測定することは臨床医学的或は工業的に重要なものであり、そのため従来式のイオン選択電極を用いる方法が

既に提案、実施されている。

これはいずれも針状(または棒状)の電極を<sup>物</sup>全体液中等に浸漬して測定する形式のものであり、電極の保守、洗浄、コンディショニング等を行う必要があり、寿命も短くまた破損しやすいなどの欠点を有するもので、管理面において厄介なものでありかつ高価であつた。更に、測定時には、電極ヘッドを毎回カップ等の容器に入れられた被検試料液に十分に浸漬する必要があるために、数百 $\mu\text{l}$ 以上の被検試料液を必要とするものであつた。かかる従来式イオン選択電極の欠点を鑑みて、支持体上に4層積層構造の電極を設け、全体をフィルム状に構成した乾式の固体電極が特開昭52-142584号に開示されている。このようなフィルム状の固体イオン選択電極においては、微少量(例、5 $\mu\text{l}$ ~50 $\mu\text{l}$ )の被検試料液を該電極の所定位置に点滴させ測定を行う形式がとられている。第1図において、従来の4層積層構造を有するフィルム状固体

イオン選択電極10の一実施例を示す。図中、支持体19の上には、金属層11、水不溶性金属塩層12、参照電解質層13、イオン選択膜14の順に積層された4層積層構造の固体電極が支持されている。好ましい一実施形態としては金属層11が銀であり、水不溶性金属塩層12が塩化銀であり、参照電解質層13としては塩化カリウムの親水性有機ポリマーバインダー分散層である。

次に、上記フィルム状固体電極は4層積層構造に限られるものではなく他の構成の電極をも用いることができる。例えば、特開昭55-92378号においては、第1図で示す参照電解質層13が除かれ、水不溶性金属塩層12上に直接有機物質から成るイオン選択膜14を設けている3層積層構造のフィルム状固体電極が開示されている。さらに特開昭48-82897号には水不溶性金属塩層12、および参照電解質層13の両者が省略され、金属層11の上に直接イオン交換物質を含むイオ

- 3 -

ン選択膜14が設けられてなる2層構造のフィルム状固体電極が開示されている。

また、測定するイオンが $\text{Cl}^-$ で、電極が金属層11として銀、水不溶性金属塩層12として塩化銀の層構成の場合には、例えば特開昭55-89741号においてハロゲンイオン透過性の被検所として規定されている、酢酸セルロース、ポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)等の層を前記塩化銀の層に設ければよいが、このようなハロゲンイオン透過性の被検所をも本明細書中においてはイオン選択膜ということにする。

上述の固体電極2個を用いたイオン活量測定器具が米国特許第4,053,381号に開示されている。このイオン活量測定器具は第2図に示すように、第1図に示したフィルム状固体イオン選択電極10、10の2個をフレーム31に電極10、10を互に絶縁した状態で設け、このフィルム状固体イオン選択電極10、

10間を多孔性部材等から形成した多孔性ブリッジ(以下、単にブリッジという。)20により接続してなるものであり、電位計(または電位表示装置)51がリード線52、53を介して電極10、10のそれぞれの金属層11と接続されている。測定の際は電極上に設けられた液だめ部28、29に各々被検試料液と標準溶液を滴下点増し、前記被検試料液と標準溶液が毛細管現象によりブリッジ20内を浸透し、ブリッジ20のほぼ中央にて両液の接触が生じイオン連絡が実現したときに、電極10、10間の電位差を電位計51により測定することにより被検試料液中に含まれる被検イオン濃度あるいはイオン活量を測定することができる。

ブリッジ20は特開昭55-20499号に開示されているように種々の組成の三層トリラミネートから形成できる。第3図はブリッジ20の断面を示すための第2図のS-S二点線部をその断面概念図である。図示されてい

- 4 -

- 5 -

るようにブリッジは液だめ部28および29を持つ平たい複合細片であり、この孔に液滴41、42の液滴が点着される。ブリッジ20は(a)無孔性の底部支持層22、これは電極に向いている(b)中間多孔性層21および(c)頂部無孔性疎水性層24、これは電極から放れている、から構成されている。

このブリッジから電極への被検試料液または標準液の流れ出しによる電極の層間短絡を防止するため、ブリッジは液だめ部28および29の周囲だけは少なくとも電極に対してシールされている。

中間多孔層21の例として多孔性紙、メンブランフィルター、糸、織物等であり、ここに液滴41および42が吸収されてイオンの移動とその結果接触が実現される。液だめ部28および29に液滴を滴した場合、液は孔を満しかつ、頂部層24上に大きな滴を形成し、次いで5秒ないし30秒の間に層21に吸収される。各液滴からの液体はブリッジ

- 7 -

からなるが、イオンキャリアーはイオン交換物質、クラウンエーテル化合物または抗生物質(例えばカリウムイオン選択性のものとしてバリノマイシン等)であるがバリノマイシン等のイオンキャリアーは前記Ag等の金属およびAgCl等の金属塩とともに測定後回収せしめようとする、回収操作の際にイオンキャリアーが人体に付着し悪影響を及ぼすおそれがあり好ましくない。

従つて、本発明の目的は高価なAg等の金属あるいはAgCl等の金属塩が繰り返し利用することができ、かつイオン選択性物質に接触することなしに高価なAg等の金属、AgCl等の金属塩を容易に回収しうるイオン活量測定器具を提供することにある。

本発明のイオン活量測定器具は、「端子」を挿入するための開口部を有する支持板、この支持板上に設けられたイオン選択層、および前記支持板の開口部の上方においてこのイオン選択層に被検液および参照液(標準液)、

のはぼ中央にて接触が生じイオン連結が実現されるまでブリッジ中に抵がる。また、液だめ部28および29を満たすのに十分な液が未吸収のまま残存する。

多孔性中間層として好ましい材料のその他の例は特開昭52-142584号に記載されている。

このようなイオン活量測定器具においては、少量の被検試料液および標準液を用いてイオン濃度またはイオン活量測定を行なうことができ、また、測定毎に廃棄されるいわゆる使い捨ての器具であるため、電極の保守、洗浄、コンディショニングを行う必要がなく、取扱いが大変容易であるという利点を有するが、反面測定毎に廃棄されるため電極を構成する高価なAg等の金属、AgCl等の金属塩が測定毎に消費されるという欠点、またイオン選択性物質は前述したようにイオン選択性を有する有機化合物(イオンキャリアー)、キャリアー溶液および有機ポリマーバインダ

- 8 -

または被検液を接触させる手段からなる。ここで「端子」とは少なくともAg等の金属を有したものであり、好ましくはAg等の金属と塩化銀等の前記金属の水不溶性塩の被覆した構造の端子(この場合、端子状固体参照電極または端子状固体単極という。)であり、この端子がイオン選択層を有するイオン活量測定器具に支持板の開口部より接触せしめられた際、上述した固体イオン選択電極を構成しうるものであればいかなる態様も許される。従つて、Ag等の金属を有した端子を測定時に支持板に設けられた開口部に挿入することにより、端子を繰り返し使用することができ、かつまたイオン選択層の影響を受けることなくAg等の金属を容易に回収することができるという利点を有する。

以下、本発明のイオン活量測定器具につき詳細に説明する。第4図は本発明のイオン活量測定器具の第1実施態様を示す斜視図であり、第5図は第4図のVI-VI断面図である。

- 9 -

-269-

- 10 -

本実施態様は2つの端子挿入用の開口部38, 39を有する支持板33上にイオン選択層14を設け、さらにこのイオン選択層14上に蝕下された被検試料液および標準液を保持するための2つの取ため部28, 29を有する多孔性部材層から形成されたブリッジ20を設けてなる。イオン選択層またはイオンの透過時にイオン選択層14と接触せしめられる端子61, 62は金属層11、この金属層を形成する金属と同一の金属を有する水不溶性金属塩層12からなり、水不溶性金属塩層12が直接イオン選択層14に接触せしめられるようになっている。端子61, 62を形成する具体的材料としては前述したように金属層11としてAg、水不溶性金属塩層12としてAgClがあげられる。

本実施態様を用いてイオン濃度またはイオン活量の測定を行うためには、電位計51のリード線52, 53を各々端子61, 62の金属層11に接触し、その際端子61, 62

- 11 -

Ag等の金属を回収することができる。

上述した実施態様においては端子が金属層およびこの金属の水不溶性金属塩層から構成されていたが、水不溶性金属塩層12上に参照電解質層を設けてもよい。

第6図は本発明のイオン活量測定器具の第2実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては端子61, 62が金属のみから形成されており、金属層11が直接イオン選択層14に接触しうるようになっている。金属としてはAg, Pt, Cu等が使用することができる。なお測定法は前記第1実施態様と同様である。

第7図は本発明のイオン活量測定器具の第3実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては端子61, 62が針状に形成されており、測定時に針状端子61, 62をイオン選択層14に差込む方式を取るものである。従つて、イオン選択層14の厚さはある程度厚く形成されているのが好ましい。本図

- 13 -

を参照63, 64の方向に移送し、支持板33の開口部38, 39に挿入し、適当な圧力によりイオン選択層14に圧接する。その後被検試料液ならびに標準液をブリッジ20に設けられた取ため部28, 29に点滴し、両液がブリッジ中を浸透し接触が生じた時に電位計(または電位表示装置)51で電位差を測定することによりイオン濃度またはイオン活量の測定を行なうことができる。測定終了後は端子61, 62を支持板33の開口部38, 39から取り出し、使用済みのイオン選択層14を有するイオン活量測定器具は廃棄される。新たなイオン活量測定を行なう場合は未使用のイオン活量測定器具を前述したのと同様に使用して行なうことができる。

このように、本実施態様においては高価なAg等を有する端子が繰り返し使用することができイオン活量測定に費す費用が低減し、さらに予めイオン選択層と金属層が分離されているので、容易にイオン選択物質や高価な

- 12 -

においては端子61, 62は金属層11および水不溶性金属塩層12を有しているが第2実施態様と同様に金属層11のみから構成してもよい。

第8図は本発明のイオン活量測定器具の第4実施態様を示す斜視図、第9図は第8図のIX-IX断面図である。

本実施態様においてはブリッジ20が支持板33中に内蔵せしめられた形成を有しており、イオン選択層14が端子挿入用開口部38, 39に設けられている。従つて、一般にイオンキヤリブ液を含有したイオン選択層14上にブリッジ9を接合せしめるのは困難なことであるが、このような困難さは本実施態様においては生じない。

第10図は本発明のイオン活量測定器具の第5実施態様を示す断面図である。本実施態様においては多孔性部材にKCl等の電解質を含有せしめた参照電解質層13を設けたものであり端子61, 62が参照電解質層13に

- 14 -

接触しうるようになつてゐる。なお、端子61、62の形状としては第7図に示されるように針状にし、絶縁溶解質層13に到達する方法を取つてもよいのはもちろんである。

第11図は本発明のイオン活量測定器具の第6実施態様を示す断面図であるが、本実施態様においては、ブリッジ20が測定時以前にはイオン選択層14と分離された形で設けられている。従つて測定時には被検試料液および標準液をイオン選択層14上に設けられた液だめ部28、29に滴下した後ブリッジ20をイオン選択層14上に設面せしめることにより被検試料液ならびに標準液のイオン移動を生じせしめ、その後イオン選択層14に接触させられた端子61、62のそれぞれの金属層11間の電位差を電位計51で読み取る形式が取られる。

本実施態様においては、被検試料液および標準液の液だめ部28、29への点検時間が異なつてもよいし、さらにブリッジ20によ

り液だめ部が密閉させられるので液の蒸発が防止され精度のよい測定が行える利点がある。

第12図は本発明のイオン活量測定器具の第7実施態様を示す断面図である。

本実施態様においては前記第3実施態様と同様にイオン選択層14とブリッジ20が分離された構造を有している。

下方に液だめ部28、29を有するブリッジ20を備えた支持体27を配し、上方に支持板33に取り付けられたイオン選択層14がある。

本実施態様においては前記実施態様と同様に、測定時には液だめ部28、29が密閉させられる利点を有するとともに端子61、62が上方よりイオン選択層14に圧接される形式を有するので測定が行ないやすいという利点を有する。

第13図は本発明の第8実施態様を示す斜視図である。

本実施態様は多数個のブリッジ20をフレ

キシブルな支持板33上に設けられたイオン選択層14に配したイオン活量測定用フィルム34を測定時前記パトローネ状の供給用ハウジング70に図に示すように送り出し回転軸71に巻回した状態で収納し、測定の場合には前記フィルム的一端を受納用ハウジング72内の巻取り軸73に巻廻せしめ、端子61、62上に支持板33の開口部38、39が一致するようイオン活量測定用フィルム34を矢印74方向に巻取り軸73で移送する。端子61、62上に支持板33の開口部63、64が位置したならば、液だめ部28、29に被検試料液ならびに標準液をそれぞれ点検し、その後端子61、62を支持板33の開口部38、39を通してイオン選択層14に接触せしめることによりイオン濃度またはイオン活量の測定を行なうのである。

一度測定が終了したならば端子61、62を支持板33の開口部より引き出し、イオン活量測定用フィルム34を矢印74の方向に

転送し、未使用のブリッジが端子61、62の上に位置するようにし、新たなイオン活量測定を行なうことができる。

イオン活量測定用の全てのブリッジ20が使用されると、イオン活量測定用フィルムは受納用ハウジング72に納められることになる。

本実施態様においては、測定前はイオン選択層14が供給用ハウジング70に納められており、測定後においては受納用ハウジング72に納められるので、イオン選択層14の取り扱いが容易であるとともに測定後の処理も容易である。

さらに本実施態様においては写真機に通常使用されている駆動ラインダーの様なものを使用し、イオン活量測定とイオン活量測定用フィルム転送を組み合わせるシステムにすればさらにイオン活量測定が容易に行わしめることが可能となる。

なお上記各実施例において、2対以上の測

子を設け、さらに各々の電極対に対応させて、相異なるイオン選択層を本発明のイオン活量測定器具に設けることにより、一度の点滴で相異なるイオンの濃度またはイオン活量を同時に測定することもできる。

第14図は本発明のイオン活量測定器具の第9実施態様を示す断面図であり、イオン濃度またはイオン活量の絶対測定を行なうものである。

本実施態様においては支持板33内部にイオン選択層14が設けられており、上方には一つの液だめ部28を有しており、この液だめ部28の下方には一つの端子挿入用の開口部38を有している。液だめ部28はKCl等を含む1規定のKCl水溶液92に接触しうようになつており、さらにKCl溶液92には標準電極94が漬つており、標準電極37と端子61との間に電位差計51が設けられている。従つて、被検試料液を液だめ部28に点滴後端子61を開口

部38よりイオン選択層14に接触せしめることにより、イオン濃度またはイオン活量の絶対測定を行うことができる。

以上詳細に説明したように本発明のイオン活量測定器具をイオン濃度またはイオン活量の測定に使用すれば、Ag等の高価な金属を消費することがないし、さらにイオン選択層に影響されることなしに、Ag等の高価な金属を回収することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は4層積層構造を有するフィルム状固体イオン選択電極の一実施例を示す断面図、

第2図は2個の固体電極を有した従来のイオン測定器具の概略図、

第3図は第2図のS-S断面図、

第4図は本発明のイオン測定器具の第1実施態様の斜視図、

第5図は第4図のVI-VI断面図、

第6図は本発明の第2実施態様の断面図、

第7図は本発明の第3実施態様の断面図、

- 19 -

- 20 -

第8図は本発明の第4実施態様の斜視図、  
第9図は第8図のX-X断面図、  
第10図は本発明の第5実施態様の断面図、  
第11図は本発明の第6実施態様の断面図、  
第12図は本発明の第7実施態様の断面図、  
第13図は本発明の第8実施態様の断面図、  
第14図は本発明の第9実施態様の断面図である。

- 10 …… フィルム状固体イオン選択電極
- 11 …… 金属層または銀層
- 12 …… 水溶性金属塩層または塩化銀層
- 13 …… 参照電解質層      14 …… イオン選択層
- 18 …… 電気接触端子部      19 …… 支持体
- 20 …… 多孔性ブリッジ      21 …… 中間多孔性層
- 22 …… 無孔性の底部支持層      24 …… 頂部無孔性疎水性層
- 27 …… ブリッジの支持体
- 28, 29 …… 液だめ部(被検試料点滴孔)
- 30 …… イオン活量測定器具枠      31 …… 支持枠
- 32 …… カバ
- 33 …… 支持板またはフレキシブル支持板

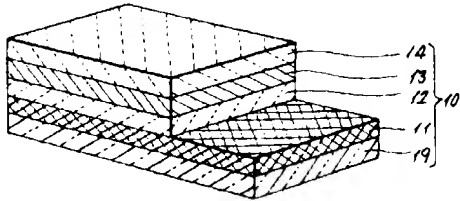
- 34 …… イオン活量測定フィルム
- 38, 39 …… 端子挿入用開口部
- 41, 42 …… 槽
- 51 …… 電位計または電位表示装置
- 52, 53 …… リット
- 61, 62 …… 端子
- 63, 64 …… 端子の挿入方向を示す矢印
- 70 …… 供給用ハウジング
- 71 …… 送り出し回転軸
- 72 …… 受納用ハウジング
- 73 …… 巻取り軸
- 74 …… イオン活量測定用フィルムの転送方向を示す矢印
- 90 …… 寒大塩橋
- 92 …… 1規定KCl水溶液
- 94 …… 標準電極

- 21 -

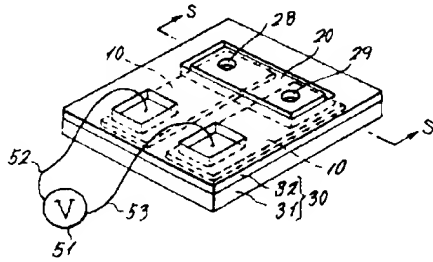
- 272 -

- 22 -

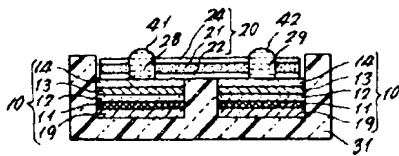
第 1 図



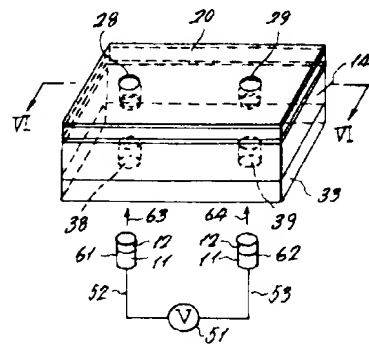
第 2 図



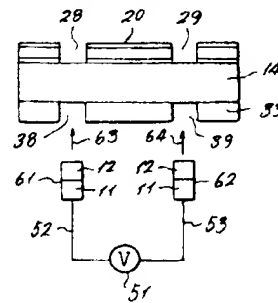
第 3 図



第 4 図

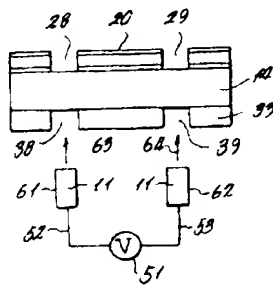


第 5 図

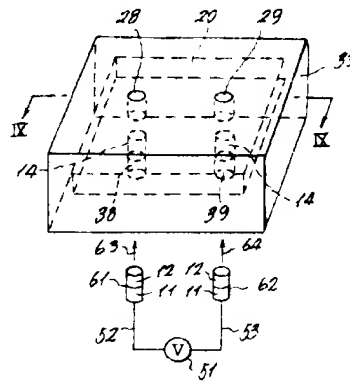




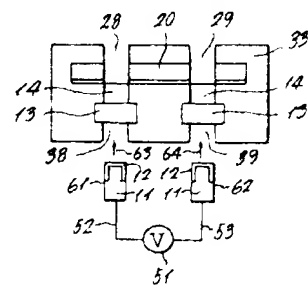
第 6 図



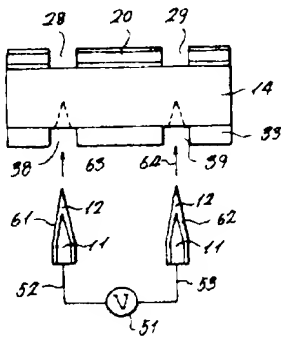
第 8 図



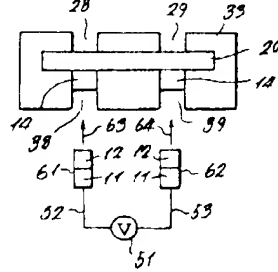
第 10 図



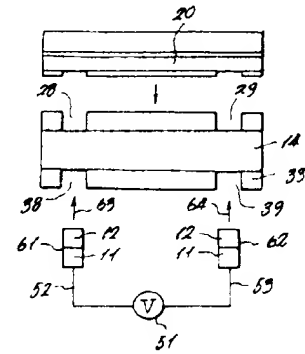
第 7 図



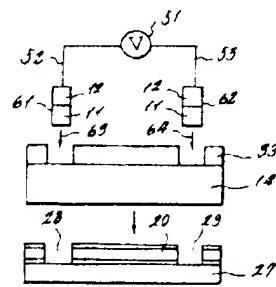
第 9 図



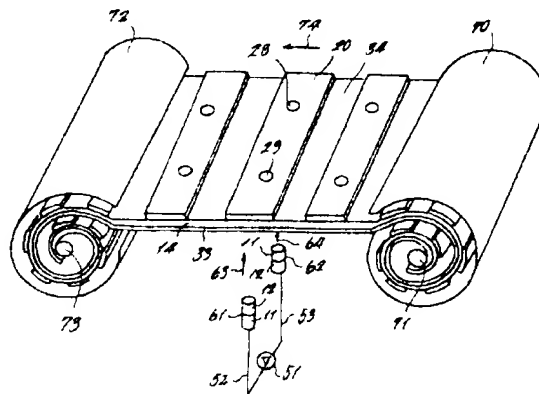
第 11 図



第 12 図



第 13 図



第 14 図

